

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-182220

(43)Date of publication of application : 10.08.1987

(51)Int.Cl.

C21D 8/02  
// C22C 38/00  
C22C 38/14

(21)Application number : 61-025080

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 07.02.1986

(72)Inventor : HORIE MASAOKI  
SAKAI TADAMICHI**(54) PRODUCTION OF HIGH-STRENGTH STEEL PLATE HAVING EXCELLENT HYDROGEN SULFIDE RESISTANCE AND TOUGHNESS****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To finely precipitate TiN and to produce a high-strength steel plate having excellent hydrogen sulfide resistance and toughness by strictly controlling respective conditions for heating, hot rolling and cooling after rolling for a slab of a Ti- and N-contg. steel having a specific compsn.

**CONSTITUTION:** The slab of the steel contg. 0.005W0.08wt% C,  $\leq 1.0\%$  Si, 1.0W2.5% Mn,  $\leq 0.02\%$  P,  $\leq 0.01\%$  S, 0.005W0.1% Al, 0.005W0.05% Ti, and 0.0020W0.0150% N is heated to  $\geq 1,250^\circ\text{C}$  and is then quickly cooled down to  $\leq 1,150^\circ\text{C}$ . The above-mentioned steel is subjected to rough rolling at  $\geq 60\%$  draft and  $\geq 950^\circ\text{C}$ , then to finish rolling at  $\geq 850^\circ\text{C}$ . The rolled plate is thereafter quickly cooled at a cooling rate of  $\geq 10^\circ\text{C/s}$  and the quick cooling is stopped at  $500\text{W}620^\circ\text{C}$ . The uniform bainite structure formed with finer  $\gamma$  grains by the fine precipitation of the TiN is thereby formed and the high-strength steel plate having the excellent hydrogen sulfide resistance and toughness is obtd.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-182220

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 21 D 8/02  
// C 22 C 38/00  
38/14

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

C-7047-4K  
F-7147-4K

⑯ 公開 昭和62年(1987)8月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度鋼板の製造方法

⑱ 特 願 昭61-25080

⑲ 出 願 昭61(1986)2月7日

⑳ 発 明 者 堀 江 正 明 神戸市垂水区歌敷山3丁目1番1号  
㉑ 発 明 者 酒 井 忠 迪 神戸市西区梅が丘西町3丁目3-8  
㉒ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号  
㉓ 代 理 人 弁理士 中 村 尚

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度鋼板の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

重量割合で、C:0.005~0.08%、Si:1.0%以下、Mn:1.0~2.5%、P:0.02%以下、S:0.01%以下、Al:0.005~0.1%、Ti:0.005~0.05%及びN:0.0020~0.0150%を含む鋼につき、該スラブを1250℃以上に加熱した後、1150℃以下の温度まで急冷し、次いで950℃以上の温度で圧下率60%以上の粗圧延を行い、850℃以上の温度で仕上圧延を行った後、10℃/S以上の冷却速度で急冷して500~620℃にて急冷停止することにより、TiNの微細析出によるγ粒微細化した均一ベイナイト組織を得ることを特徴とする耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度鋼板の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は高強度鋼板の製造に係り、特に湿潤硫化水素(H<sub>2</sub>S)を含有する石油、天然ガスの輸送ラインパイプ等の材料として好適な耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度鋼板の製造方法に関する。(従来の技術)

近年、探掘可能な油井が枯渇化してくるにつれて、多量のH<sub>2</sub>Sを含むいわゆるサワー油田やサワーガス田の開発が盛んに行われるようになり、生産された原油や天然ガスの輸送用ラインパイプの需要も増加している。ところが、このようなサワー原油やサワーガスの輸送用ラインパイプでは湿潤なH<sub>2</sub>Sによる割れが生じる場合があり、破壊事故につながる危険性が大きいことから、重要な問題になっている。

湿潤H<sub>2</sub>Sにより鋼材に生ずる割れとしては、水素誘起割れ(HIC)と硫化物応力腐食割れ(SCC)が知られている。HICは材料強度によらず、また外部応力が存在しなくても発生することから、比較的低強度の材料でも大きな問題になる。

これは、 $H_2S$ による腐食反応で鋼材表面に発生した水素が鋼中に侵入拡散し、非金属介在物と地鉄との界面に分子状水素として析出するため、界面における内圧が高まる結果、割れを発生するので、これらの割れが幾つか隣接して発生すると、相互に連結することによって成長し、鋼材の全肉厚を貫通するに至る現象である。

一方、SSCは比較的高強度の材料に応力が作用した場合に生じる割れで、ラインパイプでは溶接熱影響部の硬化域で問題になる場合が多いが、均一な完全焼入れ焼もどし組織以外の比較的不均一な組織を有する場合には、母材部でもSSCを発生する場合がある。

更に最近のラインパイプの動向として、操業圧力を上げ、輸送効率を高めるための厚肉高強度化や、寒冷地向けのための高靱性化が同時に要求されるようになってきている。

(発明が解決しようとする問題点)

上述のような湿潤 $H_2S$ 環境下におけるHICやSSCに対して従来採られてきた対策としては、

これは、腐食による水素の発生及び鋼中への水素の侵入を制御するために、Cuを添加する(特開昭50-97515号)、Coを添加する(特開昭58-133350号)などによる方法である。しかし、pH4.5程度以下の酸性環境では効果がなく、また熱間加工性や溶接性が劣化するという問題があり、材料が高価なものとなる欠点がある。

#### ④ 異常組織の除去による方法

この方法は、割れは、C、Mn、Pなどが濃化偏析した部分に形成される低温変態生成物(マルテンサイト又は下部ベイナイト)のバンド組織に沿って容易に伝播、成長するので、このような異常組織の生成を防止しようとするもので、(1)C、Mnを低減する(特開昭56-33459号)、(2)焼入れ焼もどしを行う(特開昭50-108119号)、(3)或いは均一ベイナイト鋼とする(特開昭53-52223号)などの方法が提案されている。しかし、(1)の方法では高強度にすることができず、(2)の方法では消費エネルギーの増大

次のようなものがある。

#### ① 低硫黄化を図る方法

この方法は、HICやSSCなどの割れは多くの場合、圧延によって展伸された硫化物系介在物に沿って発生するので、その数及び量を減少させる目的で低硫黄化を図るものである。しかし、 $S \leq 0.003\%$ 程度に低硫黄化しても、なお偏析部では展伸硫化物の発生を完全に防止することはできない。

#### ② 介在物の形状制御による方法

この方法は、割れ発生起点となる硫化物系介在物を球状化し、割れを発生し難くしようとするもので、具体的には、Caや希土類元素を添加する方法である(特開昭51-114318号)。しかし、これらを多量に添加すると、Caや希土類元素の硫化物、酸化物が多量且つ凝集して形成され、これが起点となって割れが発生する。したがって、添加量の厳密な制御と同時に低硫黄化が不可欠である。

#### ③ 鋼表面に保護被膜を形成する方法

や生産能率の低下を招くという問題がある。更には、(3)の方法により得られる極低炭素ベイナイト鋼は従来のフェライト・パーライト鋼と比べて、高強度で且つ耐硫化水素性並びに靱性が優れているという利点を有するが、圧延のままでベイナイト組織とする場合には、なお次のような問題がある。

すなわち、ベイナイト鋼の性質は旧 $\gamma$ 粒径の影響を強く受けるため、未再結晶域圧延に入る前の再結晶 $\gamma$ 粒を微細化する必要がある。ところが、極低炭素鋼では、Nb添加鋼においても、Nb炭化物が析出し難く、再結晶域での $\gamma$ 粒微細化は困難である。

このようにして旧 $\gamma$ 粒が粗大化すると靱性並びに耐硫化水素性は劣化するという欠点がある。

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、高強度で且つ延性に優れ、しかも耐HIC、耐SSC性等の耐硫化水素性の優れた鋼板を製造する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明者は、ベイナイト鋼について未再結晶域圧延に入る前の再結晶 $\gamma$ 粒を微細化するべく成分組成並びに圧延条件、冷却条件等について研究を重ねたところ、Ti、N含有鋼につき特にスラブ加熱、圧延条件及び圧延後の冷却速度を厳密に制御するとTiNの微細析出による $\gamma$ 粒微細化した均一ベイナイト組織が得られ、特にこのTiN微細析出が水素のトラップサイトとして働き鋼中水素の拡散を遅らせて、割れを発生し難くすることにより、耐硫化水素性が顕著に改善でき、かつ、高強度で優れた延性も付与し得ることを見出した。

すなわち、本発明の要旨とするところは、重量割合で(以下、同じ)、C:0.005~0.08%、Si:1.0%以下、Mn:1.0~2.5%、P:0.02%以下、S:0.01%以下、Al:0.005~0.1%、Ti:0.005~0.05%及びN:0.0020~0.0150%を含む鋼につき、該スラブを1250℃以上に加熱した後、1150℃以下の温度まで急冷し、次いで950℃以上の

Mnは均一ベイナイト組織を得るために1.0%以上添加する必要がある。しかし、多過ぎると溶接性が劣化し、また偏析が著しくなり、耐硫化水素性も劣化するので、2.5%を上限とする。

P:0.02%以下

Pは不純物元素であるので低いほど好ましい。高過ぎると、Mnと同様に偏析が著しくなり、耐硫化水素性が劣化するので、0.02%以下に抑える必要がある。

S:0.01%以下

SもPと同様、不純物元素であるので低いほど好ましい。高過ぎると硫化物量が増加するため、水素吸蔵量が増加し、均一ベイナイト鋼といえども耐硫化水素性が劣化するので、0.01%以下に抑える必要がある。

Al:0.005~0.1%

Alは溶鋼の脱酸のために0.005%以上を添加する必要があるが、高過ぎると酸化物系不純物が増加し、耐硫化水素性が劣化すると共に溶接性、靱性も劣化するので、0.1%を上限とする。

温度で圧下率60%以上の粗圧延を行い、850℃以上の温度で仕上圧延を行った後、10℃/S以上の冷却速度で急冷して500~620℃にて急冷停止することにより、TiNの微細析出による $\gamma$ 粒微細化した均一ベイナイト組織を得ることを特徴とする耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度鋼板の製造方法、にある。

以下に本発明を実施例に基づいて詳述する。

まず、本発明法で対象とする鋼の化学成分の限定理由を説明する。

C:0.005~0.08%

Cは強度を得るために必要な元素で、そのためには0.005%以上とする。しかし、C量が高過ぎると溶接性、靱性、耐硫化水素性が劣化するので、0.08%を上限とする。

Si:1.0%以下

Siは溶鋼の脱酸のために添加するが、多過ぎると溶接性や靱性が劣化することになるので、1.0%以下で添加する。

Mn:1.0~2.5%

Ti:0.005~0.05%

Tiは高温加熱によって一旦固溶させ、後に微細析出させて再結晶 $\gamma$ 粒を微細化し、靱性を向上させるために必要であり、そのためには0.005%以上を添加する。しかし、多過ぎるとスラブの高温加熱によっても固溶しない粗大なTiNを形成し、これがHIC、SSCの起点となるので、0.05%を上限とする。

N:0.0020~0.0150%

NはTiと共にTiNの微細析出を得るために必要な元素であり、そのためには0.0020%以上添加する。しかし、多過ぎるとTiNの析出開始温度を上昇させ、析出物が粗大化するので微細 $\gamma$ 粒が得られないため、0.0150%を上限とする。

以上の必須元素の他に、本発明においては、以下に示す元素を必要に応じて少量添加することができる。

Cu:0.5%以下

Cuの添加は比較的pHの高いサワー環境で、

腐食及び水素侵入の防止に有効である。しかし、添加量が多過ぎると熱間加工性、溶接性が劣化するので、0.5%を上限とする。

Ni:0.5%以下

Niは強度、靱性の向上をもたらす。またCu添加による熱間加工性劣化の防止のために有効な元素である。しかし、過度の添加は経済的に不利であるばかりでなく、耐SSC性を劣化させるので、0.5%を上限とする。

Cr:1.0%以下

Crは強度向上、耐食性改善のために有効な元素であるが、Cr量が多過ぎると溶接性が劣化するので、1.0%を上限とする。

Mo:0.5%以下

Moは強度、靱性、耐食性向上のために有効な元素であるが、Mo量が多過ぎると溶接性、靱性が劣化するので、0.5%を上限とする。

Nb:0.1%以下

Nbの添加は炭素化合物析出により強度向上をもたらすが、過剰に添加しても効果は飽和し、経済

とする。

以上の化学成分を有する鋼に対し、本発明では特にスラブ加熱温度及び熱間圧延条件並びに圧延後の冷却条件を規制することによって、均一ベイナイト組織にTiNを微細析出させることができる。

そのためには、まず、熱間圧延に際しては、スラブ加熱温度、圧延温度及び圧下率をコントロールしてTiNの固溶化、TiNの微細析出を図り、以って再結晶γ粒の微細化を図る。そのためには、上記鋼スラブを1250℃以上の温度に加熱してTiNを固溶させた後、1150℃以下の温度まで急冷してTiNを微細析出させる。その際、急冷により温度低下しすぎたときは、1050～1150℃に再加熱することができる。次いで熱間圧延を行うが、再結晶γ粒を微細化するために粗圧延を950℃以上の温度、圧下率60%以上の条件で行う必要があり、仕上圧延は2相域圧延とならないようにするために850℃以上で行う。

圧延後は初析フェライトの析出を防止するため

的に不利であるので、0.1%を上限とする。

V:0.2%以下

Vの添加は、Nbと同様、炭素化合物析出により強度向上をもたらすが、過剰に添加しても効果は飽和し、経済的に不利であるので、0.2%を上限とする。

B:0.005%以下

Bはγ粒界に偏析して初析フェライトの析出を防止し、均一ベイナイト組織を得やすくする元素であるが、しかし、過剰に添加すると靱性劣化を招くので、0.005%を上限とする。

Ca:0.005%以下

Caの添加は硫化物の形状制御に有効であるが、過剰に含むと酸化物系介在物が増加し、靱性、耐酸化水素性が劣化するので、0.005%を上限とする。

REM(希土類元素):0.02%以下

REMの添加は硫化物の形状制御に有効であるが、過剰に含むと酸化物系介在物が増加し、靱性、耐酸化水素性が劣化するので、0.02%を上限

に10℃/S以上の冷却速度で冷却し、500～620℃の間で急冷停止する。急冷停止温度が620℃を超えると初析フェライトが析出することになり、また500℃より低いとマルテンサイトや下部ベイナイトが生ずることになるので、これらを防止するために急冷停止温度は500～620℃の範囲とする。

かくして、得られる鋼板は、TiNの微細析出によるγ粒微細化した均一ベイナイト組織を有する。このTiNの微細析出により、極低炭素鋼でも再結晶γ粒を微細化することができ、これを均一ベイナイト組織にするので、高強度で且つ靱性、耐HIC性、耐SSC性の優れた鋼板を製造することができる。特にTiNの微細析出は、水素のトラップサイトとして働くため、鋼中水素の拡散を遅らせ、割れ発生を遅くする効果がある。

(実施例)

第1表に示す化学成分を有する鋼片を用い、スラブ加熱温度及び圧延条件並びに圧延後の冷却条件を変えて板厚15mmの鋼板を製造した。

鋼板の1/3幅の位置から引張試験片(JIS 14号A試験片、径6mm、C方向切出し)、シャルピー試験片(JIS4号、C方向切出し)、HIC試験片(長さ100mm、幅20mm、表裏面1mm切削)、SSC試験片(長さ75mm、幅15mm、厚さ3mm)を作成し、それぞれの試験に供した。

HIC試験は、食塩5%と酢酸0.5%を含み、硫化水素を飽和させた水溶液に96時間無負荷浸漬した後、1鋼種について6断面の検査を行い、次式で表わされる割れ長さ率

$$\frac{\sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^n Q_{ij}}{6W}$$

ここで、 $Q_{ij}$ :個々の亀裂長さ、

$n$ :1断面内の亀裂数、

$W$ :板幅

を測定した。判定基準は、○が割れなし、△が割れ長さ率3%未満、×が割れ長さ率3%以上とした。

またSSC試験は、4点曲げ治具により降伏応力に相当するたわみを試験片に付与した後、HIC

C試験と同一の溶液中に300時間浸漬した。その後、表面を10倍の顕微鏡にて観察し、表面割れを調べた。判定基準は○が割れなし、△は割れが認められる、×は割れが著しいとした。

第2表に鋼板の引張性質、衝撃特性並びに耐HIC性及び耐SSC性の耐硫化水素性を示す。

両表よりわかるように、本発明法による鋼板は高強度で且つ優れた塑性、耐硫化水素性を示している。これに対し、比較例の場合には、化学成分、スラブ加熱温度、圧延条件又は冷却条件の少なくともいずれかが本発明範囲外であるため、特に耐硫化水素性が劣っている。

【以下余白】

第 1 表

区分	鋼種	化 学 成 分 (w t %)									加熱、圧延条件及び圧延後の冷却条件			
		C	Si	Mn	P	S	As	Ti	N	その他の元素	スラブ加熱温度(℃)	1150～950℃間の圧下率(%)	冷却速度(℃/s)	急冷停止温度(℃)
本発明例	1	0.059	0.28	1.98	0.008	0.002	0.030	0.013	3.5		1350	75	4.5	550
	2	0.019	0.27	1.95	0.010	0.002	0.033	0.015	3.7	Nb:0.050	1350	75	4.5	550
	3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1350	75	1.5	550
	4	0.051	0.27	1.52	0.013	0.005	0.029	0.020	2.8	Nb:0.051	1350	75	4.5	550
	5	0.020	0.26	1.89	0.011	0.002	0.028	0.015	3.7	Nb:0.055 Cr:0.48	1350	75	4.5	550
	6	0.021	0.28	1.95	0.018	0.003	0.031	0.015	3.8	Nb:0.055 Cu:0.26 Ni:0.31	1350	75	4.5	550
	7	0.020	0.26	1.46	0.008	0.002	0.031	0.017	3.5	Nb:0.051 Mo:0.30	1350	75	4.5	550
	8	0.021	0.28	1.55	0.015	0.005	0.024	0.016	3.4	Nb:0.055 V:0.069	1350	75	4.5	550
	9	0.019	0.25	1.47	0.012	0.003	0.030	0.017	3.0	Nb:0.053 B:0.0016	1350	75	3.0	550
	10	0.023	0.25	1.90	0.010	0.007	0.028	0.010	3.6	Nb:0.038 Ca:0.0007 REM:0.016	1350	75	4.5	550
比較例	11	0.10	0.24	0.86	0.007	0.002	0.035	—	3.7	Nb:0.035 Cu:0.25	1350	75	1.5	550
	12	0.018	0.27	1.95	0.010	0.002	0.033	0.015	3.7	Nb:0.050	1200	75	4.5	550
	13	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1050	75	4.5	550
	14	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1350	30	4.5	550
	15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1350	75	5	550
	16	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1350	75	4.5	650
	17	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1350	75	4.5	350

\* ppm

第 2 表

区分	鋼 No	機 械 的 性 質		耐 硫 化 水 素 性	
		引張強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_{Trs}$ (℃)	HIC	SSC
本 発 明 例	1	58	-90	○	○
	2	62	-110	○	○
	3	57	-95	○	○
	4	66	-80	○	○
	5	65	-90	○	○
	6	61	-105	○	○
	7	63	-100	○	○
	8	64	-80	○	○
	9	66	-85	○	○
	10	60	-100	○	○
比 較 例	11	57	-30	×	○
	12	62	-60	△	△
	13	60	-65	△	△
	14	60	-60	△	△
	15	51	-95	△	△
	16	53	-90	△	○
	17	64	-40	×	×

## (発明の効果)

以上詳述したように、本発明によれば、特定化学成分を有する鋼につき、スラブ加熱条件及び圧延条件並びに圧延後の冷却条件を厳密に制御して、TiNの微細析出による $\gamma$ 粒微細化の均一ペイナ

イト組織とすることによって、高強度で且つ靱性、耐硫化水素性(耐HIC性、耐SSC性)の優れた鋼板を製造することができる。したがって、湿潤H<sub>2</sub>Sを含有する石油、天然ガスの輸送用ラインパイプや、油井管、貯蔵容器などに供する鋼板の製造に好適である。

特許出願人 株式会社神戸製鋼所

代理人 弁理士 中 村 尚